



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Offic européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 495 336 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **91810788.9**

(51) Int. Cl. 5: **C04B 28/26, C04B 28/00,
E21D 20/02, // (C04B28/26,
14:06,14:10,22:06,22:10,24:06)**

(22) Anmeldetag: **14.10.91**

(30) Priorität: **09.01.91 DE 4100386**

(71) Anmelder: **HILTI Aktiengesellschaft**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
22.07.92 Patentblatt 92/30

FL-9494 Schaan(LI)

(84) Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR IT LI

(72) Erfinder: **Hense, Ulrich, Dr.
Römerauterrasse 18
W-8910 Landsberg/Lech(DE)
Erfinder: Mauthe, Peter
Herbert-Kessel-Strasse 8
W-8939 Türkheim(DE)
Erfinder: Hinterwaldner, Rudolf
Kastanienstrasse 13
W-8000 München 90(DE)**

(74) Vertreter: **Wildi, Roland et al
Hilti Aktiengesellschaft Patentabteilung
FL-9494 Schaan(LI)**

(54) In Gegenwart von Wasser abbindende Massen und deren Verwendung.

(57) Die Zweikomponentenmasse beinhaltet ein anorganisches Bindemittel sowie ein Härtungsmittel auf der Basis von Wasser oder einer wässrigen Lösung. Im weiteren enthält die Masse die Erstarrung und Härtung regulierende Substanzen sowie gegebenenfalls übliche Gehalte an Schlackenpulvern, Füllstoffen und Treibmitteln. Die Masse zeichnet sich dadurch aus, dass sie auch bei tieferen Temperaturen schnell aushärtet und in kleineren Mengen verwendet werden kann. Dadurch eignet sich die Masse vor allem als Dübelmasse zur Befestigung von Ankerstangen in Bohrlöchern.

EP 0 495 336 A1

Die Erfindung betrifft eine mit Wasser oder wässrigen Lösungen, auch bei tieferen Temperaturen, schnell abbindende Formmasse auf anorganischer Grundlage und deren Verwendung.

Aus der US-PS 4,842,649 (= WO 88/00156) sind hydraulisch abbindende Zementmischungen bekannt, die auch bei Temperaturen unter dem Gefrierpunkt erstarren und erhärten. Diese Mischungen bestehen aus 5 Portlandzementen, Flugaschen, Metakaolinit und anderen Zuschlagstoffen. Die damit hergestellten Massen binden im Vergleich zu konventionellen Massen relativ schneller ab und erreichen nach wenigen Stunden eine relativ hohe Grünfestigkeit.

Überträgt man diese Erkenntnisse auf Massen, die in kleinen Mengen verarbeitet werden, zeigt sich, dass die Vorteile nicht erkennbar und wirksam werden. Dies trifft insbesondere zu, wenn sie zB als 10 Reperaturmörtel, Ausgleichs- und Nivellierungsmassen und für strapazierfähige Verschleissenschichten eingesetzt werden. Darüber hinaus gibt es in der täglichen Baupraxis auch Applikationsfälle, wo bei grossvolumigen Ansatz- und Verarbeitungsmengen noch kürzere Erstarrungs- und Härtungszeiten gefordert werden, um noch früher hohe Grünfestigkeiten auch bei tiefen Temperaturen zu erzielen. Deshalb sucht das Bauwesen 15 für unterschiedliche Einsatzbereiche seit langem nach Massen, die sowohl in kleinen als auch in grossen Ansatzmengen, insbesondere bei tiefen Temperaturen noch schneller erstarren und härten, sowie hohe Grün- und Endfestigkeit liefern. Solche anorganische Massen können dann die auf organischer Harzbasis unter Polymerbeton bekannt gewordenen Massen substituieren und dadurch zusätzlich einen Beitrag zum Umweltschutz und zur Arbeitshygiene leisten.

Der Erfindung liegt demzufolge vor allem die Aufgabe zugrunde, eine Formmasse zur Verfügung zu 20 stellen, die in kleinen wie in grossen Volumina, ohne zusätzliche Energiezufluss von aussen in kurzer Zeit, insbesondere auch bei tiefen Temperaturen, schnell erstarren und erhärten. Weitere Aufgabe ergeben sich auch aus den nachfolgenden ersichtlich werdenden Vorteilen.

Gegenstand der Erfindung sind härtbare 2-Komponentenmassen enthaltend:

- A) eines oder mehrere anorganische Bindemittel aus der Gruppe 25
 - a1) von feinteiligem SiO₂ oder feinteiliges SiO₂ und Al₂O₃ enthaltenden Gemischen;
 - a2) von Aluminiumsilicaten aus der Gruppe der Kaolinite und Metakaolinite und/oder
 - a3) von hydraulischen Bindemitteln;
- B) ein Härtungsmittel aus der Gruppe 30
 - b1) Wasser und/oder
 - b2) von wässrigen, vorzugsweise zumindest teilweise wasserlösliche Alkali- und/oder Ammoniumsilikate und/oder deren Precursoren aus den entsprechenden Oxiden bzw. Hydroxiden und amorpher Kieselsäure enthaltende Lösungen
- C) die Erstarrung und Härtung regulierende und/oder beschleunigende Substanzen aus der Gruppe 35 Alkali- und/oder Ammoniumcarbonate und/oder anorganischen und/oder metallorganischen Verbindungen, die beim Kontakt mit Wasser die Härtung mittels Wärmetönung beschleunigen;
- D) gegebenenfalls übliche Gehalte an Schlackenpulvern, Füllstoffen, Treibmitteln und dgl.

Die Bestandteile der Gruppe A bilden die Grundlage für die Rückgratpolymere der erfindungsgemässen Massen, wobei folgende bevorzugt werden:

- a1) und a2), a1) und a3), a2) und a3)
- 40 bzw a1), a2) und a3).

Ueberwiegt der Bestandteil a3), zB Portlandzement, so tragen die Bestandteile a1) und/oder a2) wesentlich zur Modifikation der rheologischen Eigenschaften, der Erstarrungs- und Härtungseigenschaften und zur Verstärkung der Gerüstmatrix bei. Durch diese Kombinationsmöglichkeiten lassen sich Massen herstellen, die nach den Reaktionsmechanismen der hydraulischen Abbindung und/oder Polykondensation 45 erstarren und/oder erhärten können.

Die Bestandteile der Gruppe B wirken im wesentlichen als Härter, wobei sie in Abhängigkeit der Reaktionsmechanismen zumindest teilweise in das Rückgratpolymer eintreten.

Die Bestandteile der Gruppe C sind Additive für die Formmassen, die der Beschleunigung der Erstarrungs- und Härtungsreaktionen dienen. Mehrbasische organische Carbonsäuren mit mindestens 2 50 Carboxylgruppen im Molekül bzw. deren Salze können die rheologischen Eigenschaften vor, während und nach der Erstarrung und damit auch den Wasserhaushalt als bevorzugte Zusätze regulieren.

Das als Bestandteil a1) vorgesehene SiO₂ liegt vorzugsweise in amorpher, insbesondere wasserfreier Form vor. Diese Form ist auch für das feinteilige Gemisch aus SiO₂ und Al₂O₃ bevorzugt, wenn auch als Al₂O₃, zB zum Teil in kristalliner Form vorliegen kann. Das SiO₂ kann auch aus der amorphen, wasserhaltigen Kieselsäure stammen, wie sie oft in teilweise löslichen Alkali- und Ammoniumsilikaten enthalten ist.

Die Gewichtsverhältnisse von SiO₂ und Al₂O₃ im Gemisch liegen vorzugsweise im Bereich von 5 - 80 Gw.-% SiO₂ und 95 - 20 Gw.-% Al₂O₃. Die Oxide des Bestandteils A) können Verunreinigungen als weitere Bestandteile wie Fe, Na, K usw. in Form ihrer Oxide oder Silikate bzw. Aluminiate enthalten. Die

- Verunreinigungen liegen meist in Mengen von insgesamt weniger als 15 bzw 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgemisch des steinbildenden Bestandteils a1) vor. Etwaige merkliche Gehalte an Erdalkalioxiden und/oder -hydroxiden in den steinbildenden Bestandteilen a1), wie z.B in Flugaschen, können dazu beitragen, die Zusatzmengen der Härtungsregulatoren (C) zu reduzieren. Besonders geeignet haben sich
- 5 Stäube aus Hochtemperaturschmelzprozessen, Filterstäube, Elektrofilterasche aus Hochtemperaturkraftwerken, kalziinierte, gemahlene Bauxite.
- In dem Bestandteil a2) liegt das Kaolinit als $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und das Metakaolinit (dehydratisiertes Kaolinit) als $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$ vor, wobei auch Übergangszustände brauchbar sind. Bevorzugt sind die Metakaolinite, da diese eine höhere Reaktivität besitzen.
- 10 In den Bestandteilen a3) handelt es sich um hydraulische Bindemittel, wobei Portlandzemente bevorzugt sind. Aber auch andere Bindemittel aus dieser Klassen sind geeignet. Beim Einsatz von hydraulischen Bindemitteln, wie zB Portlandzement ist ein Minimumgehalt an Metakaolinit schon deshalb erforderlich, wie überraschenderweise gefunden wurde, um der ausgehärteten Masse eine höhere Haltbarkeit zu verleihen.
- Als Härtter (B) für die Rückgratbindemittel (A) eignen sich Wasser (b1) und wässrige Lösungen, insbesondere von Alkali- und/oder Ammoniumsilikaten (b2). Als Härtter für die Rückgratbindemittel a1) eignen sich besonders Alkali- und/oder Ammoniumsilikate, die allein oder in Abmischungen eingesetzt werden können und im allgemeinen einen Überschuss an freiem Alkali und/oder Ammonium besitzen. Die Molverhältnisse zwischen Alkali bzw Ammonium zu Siliziumdioxid liegen im allgemeinen zwischen 1,0 und 5 Mol, vorzugsweise 1,5 bis 4 Mol SiO_2 je Mol Alkali bzw. Ammonium. Erfindungsgemäß besonders bevorzugt sind Kali- und/oder Ammoniumwasserglas, weil sie insbesondere in Verbindung mit den nachstehend beschriebenen Additiven nicht nur die Polykondensation beim Abbindeprozess beschleunigen, sondern auch bessere und homogener physikalische Endeigenschaften liefern. Die Alkali- bzw Ammoniumsilikate können auch in Form wässriger Zubereitungen vorliegen.
- Anstelle der Silikate können auch deren Bildungskomponenten, nämlich die entsprechenden Oxide bzw Hydroxide der Alkali bzw des Ammoniums und amorphe, dispers-pulverförmige, wasserhaltige Kieselsäure enthalten sein.
- 25 Obwohl beide Reaktionskomponenten, die Rückgratbindemittel (A) und die Härtter (B) hygroskopisch sind, lassen sich damit neben zweikomponentigen auch einkomponentige Formmassensysteme herstellen. Beim Einsatz eines wasser- und wasserdampfundurchlässigen Packmittels zur Trennung von A) und C) einerseits, von B) andererseits können auch gebrauchsfertige Gemische aus Rückgratbindemittel und Beschleuniger (A und C) und Härtter (B) hergestellt und abgepackt werden, die über mehrere Monate lagerstabil sind. An der Gebrauchsstelle werden Gemische aus A und aus A und trockenen Alkali- bzw Ammoniumsilikaten mit der entsprechenden Wassermenge angezeigt.
- Aber auch als 2-Komponentensystem kann die Formmasse hergestellt und abgepackt werden, wozu für 30 den Härtter ein alkali- und/oder wasserbeständiges Behältnis notwendig ist.
- 35 Da das Wasser in den polykondensierenden Rückgratbindemittelanteilen in den erfindungsgemäßen Formmassensystemen nur Vehikel- und Benetzungsfunctionen besitzt, kann es zusätzlich die Aufgabe und Funktion des Anmachwassers zur Hydratation beim Vorhandensein eines hydraulischen Bindemittelanteils übernehmen um die Abbindung zu initiieren. Dadurch wird zumindest ein Grossteil des Wassers intermediär gebunden, wodurch porenarne bzw porenfreie Formmassen mit höherer Festigkeit nach dem Erhärten entstehen. Aber auch durch den niedrigen Wasser/Bindemittel-Faktor werden kurze Abbindezeiten, vor allem bei tiefen Temperaturen erzielt.
- 40 Eine weitere Möglichkeit für einkomponentige Formmassen besteht in der Verwendung eines wasser- und wasserdampfundurchlässigen Packmittels, das die Bestandteile (A) und (C) als pulverförmige Gemische sowie zumindest teilweise lösliche Alkali- und/oder Ammoniumsilikate oder deren Precursoren in ebenfalls fester Form enthält.
- 45 Die gemäß vorliegender Erfindung verwendeten Substanzen (C) zur Regulierung und/oder Beschleunigung der Erstarrung und Härtung sind Substanzen
- mit beschleunigenden Eigenschaften und stammen aus der Gruppe der Alkali- und/oder Ammoniumcarbonate und/oder anorganischen und/oder metallorganischen Verbindungen, die beim Kontakt mit Wasser eine die Erstarrungs- und Härtungsreaktion beschleunigende Wirkung ausüben, wobei deren Wärmetönung vorzugsweise = 500 joule/g ist.
- 50 Geeignete Verbindungen gemäß Bestandteile C) stammen vorzugsweise aus folgenden Gruppen
- Alkali- und Ammoniumcarbonate, insbesondere Lithiumcarbonate
 - Gruppe 2 des Periodensystems, wie zB wasserfreie Erdalkali- und Magnesiumoxide. Hierzu gehören u.a. Calcium-, Barium- und Strontiumoxide;
 - Klinkerphasen beim Herstellen von Zementen, wozu u.a. das Alit (C_3S), das Tricalciumaluminat (C_3A) b sonders geeignet ist (vgl. Zementlit ratur, wobei C = Calciumoxid, S = Siliziumdioxid und A =

Aluminiumoxid);

- Ammoniumsilikate und Lithiumsilikate
- Anhydrite
- Metallcarbide der allgemeinen Formel $M^{I/2}C_2$ oder M^IC_2 , wie zB Calciumcarbid (CaC_2), Eisencarbid (Fe_3C),
- Metallalkylene der allgemeinen Formel MnR_n , wie zB Triisobutylaluminium
- Metallamide, Metallimide und Metallnitride der allgemeinen Formel MNH_2 ; M_2NH ; M_3N , wie zB Natrium- oder Lithiumamid;
- Metallazide der allgemeinen Formel XN_3 , worin X für Metallkation steht, wie zB Natriumazid;
- organische Azide der allgemeinen Formel RN_3 , worin R = Alkyl-, Aryl- und/oder Acylreste sind.
- Metallcarbonyle aus der Gruppe ein- und mehrkerniger Koordinationsverbindungen, in denen Kohlenstoff-Moleküle koordinativ an Metallatome angebunden sind, wie zB Dinatriumtetracarbonylferrat.
- Metallhydride, wozu sowohl die stöchiometrischen Metallhydride, zB Hydride der Alkali- und Erdalkalimetalle, die hochpolymeren Hydride, wie zB von Aluminium, Beryllium, Magnesium und die sogenannten komplexen Hydriden, wie zB Alanate, Boranate, gehören.
- Ammoniumnitrate und -nitrite.

Entscheidend für die Eignung einer Verbindung für die Zwecke der vorliegenden Erfindung ist, dass sie beim Kontakt mit Wasser exotherme Reaktionen bzw die steinbildende, reaktionsbeschleunigende Wärmee

20 tönung zeigt, insbesondere = 500 joule/g liefert.

Die Hydratationswärmen der folgenden Verbindungsbeispiele verdeutlichen es:

C_3S 500 J/g

C_3A 1350 J/g

MgO 850 J/g

CaO 1160 J/g

Ammoniumnitrat 1571 J/g.

Als die Rheologie beeinflussender Eventual-Bestandteil kommen aliphatische 2- und mehrbasische Carbonsäuren bzw deren Alkali- und/oder Erdalkalisalze infrage, wie zB Zitronensäure. Mit diesen Carbonsäuren können die Fließeigenschaften bei reduzierten Anmachwasseranteilen, die Mischzeit verkürzt werden und gegebenenfalls die Hydratationsreaktionen beim hydraulisch abbindenden Anteil verzögern.

Ein weiteres kennzeichnendes Merkmal ist, dass beim Zusatz von bereits sehr geringen Mengen an Kaoliniten bzw Metakaoliniten der Anteil an hydraulischen Bindemitteln wesentlich höher sein kann und dann nicht nur Additivfunktionen zur Reaktionsbeschleunigung erfüllt.

Zu den geeigneten hydraulischen Bindemitteln gemäß vorliegender Erfindung gehören u.a. Portland-, Hochofen-, Trass-, Oelschiefer- und Tonerdezemente, aber auch sogen. "hydraulischer Kalk" bzw Puzzolane und dgl.

Beim Einsatz von kombinierten Bindemittelgemischen aus den Bestandteilen a1) und a3) oder a1), a2) und a3) in den erfundungsgemäßen Massen, dh in Gegenwart von polykondensierenden und hydraulisch abbindenden Bestandteilen, hat sich überraschenderweise gezeigt, dass dann der hydraulische Bindemittelanteil besonders schnell erhärtet, wenn die erfundungsgemäßen Additive aus der Gruppe der Alkalicarbonate, insbesondere Kalium- und/oder Lithiumsalze der Kohlensäure, Wassergläser, Fluorkieselsäure, Aluminate und/oder Borate in Mengen zwischen 0,05 bis 15,0, vorzugsweise zwischen 0,1 bis 8 Gew.-%, bezogen auf den hydraulischen Bindemittelanteil, enthalten sind.

Des weiteren hat der Bindemittel/Wasser-Faktor Einfluss auf die Endeigenschaften der erfundungsgemäßen Massen. Da die Endeigenschaften bei reduziertem Anmachwasseranteil verbessert werden, wodurch das Anmischen und die Rheologie der Massen verschlechtert werden, können geringe Mengen der vorstehenden organischen Säuren zugesetzt werden. Da diese Säuren auch erstarrungsverzögernde Eigenschaften liefern, beträgt die Zusatzmenge meist 0,1 bis 5 Gew.-% - bezogen auf die trockenen Bindemittelanteile der erfundungsgemäßen Massen.

50 Wenngleich die Hydratationswärme beim Mischen eines oder mehrerer der Bestandteile aus der Gruppe A) und B), in Gegenwart von Wasser wesentlich ist, so sind insbesondere in Gegenwart von Additiven der Gruppe C) zusätzlich eine Reihe von synergetischen Effekten beim Erstarren und Erhärten zu beobachten.

Es wurde überraschenderweise gefunden, dass auch dann mit den über die Polykondensation und/oder hydraulisch abbindenden Rückgratbindemitteln eine beschleunigende Polykondensation, Hydratation und/oder Abbindung nach dem Anteigen mit Wasser gegeben ist, wenn die Abbindetemperatur in einem 100 g-Ansatz = 20° C, insbesondere = 10° C, vorzugsweise = 0° C ist. Demgegenüber zeigen Massen, die nur einen Bestandteil aus der Gruppe A) und B) enthalten nur partielle Polykondensations- und

- Erhärtungsverhalten und sind zum Teil selbst nach Tagen noch weich. Somit lassen sich in Abhängigkeit der Bestandteilauswahl aus a1), a2) und a3) in Verbindung mit der Bestandteilauswahl aus b1) und b2), sowie der Additivauswahl aus C) die Polykondensations-, Hydratations-, Erstarrungs- und Erhärtungsgeschwindigkeiten in weiten Grenzen, insbesondere bei kleinen Ansatzmengen, einstellen. Hierbei unterscheidet man - wie bei organischen Polymerbetonen - zwischen Topfzeit (Fließfähigkeit), Grün- und Endfestigkeit. So lassen sich mit den Bestandteilen aus A), B) und C) gefüllte und ungefüllte Formmassen herstellen, die
- Topfzeiten zwischen 5 Sekunden und 60 Minuten, auch bei tiefen Temperaturen besitzen
 - Grünfestigkeiten, dh 50 % der möglichen Endfestigkeiten zwischen 5 und 120 Minuten, auch bei tiefen Temperaturen liefern
 - Endfestigkeiten $\geq 90\%$ nach 15 und 240 Minuten Abbindezeit bringen.
- Werden als erfindungsgemäße Additive solche aus der Gruppe C) eingesetzt, die beim Kontakt mit Wasser Gase bilden oder sich aufzulösen, so lassen sich mit dieser Hilfe interessante und stabile Schaumstrukturen herstellen. Dabei werden solche Additive bevorzugt, die, wie zB das Calciumcarbid, beim Kontakt mit Wasser neben einem Gas vor allem intermediär einen Reaktionsbeschleuniger bilden, der sich anschliessend in die abgebundene Rückgratbindemittel-Matrix integriert.
- Die Zusatzmengen der Additive sind abhängig von den Temperatureinsatzbereichen, den Abbindegeschwindigkeiten und den Endfestigkeiten. Sie liegen im allgemeinen zwischen 0,1 und 25 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 1 und 20 Gew.-% und insbesondere zwischen 2 und 15 Gew.-% bezogen auf die eingesetzten Rückgratbindemittel.
- Neben diesen aus den erfindungsgemäßen Additiven bildenden Nebenprodukten "Gase", die als Treib- und Blähmittel wirken, lassen sich aus den erfindungsgemäßen Formmassen auch Schaumkörper herstellen. Hierzu können als Schaummittel u.a. folgende Verbindungen eingesetzt werden:
- Wasserstoffperoxid, anorganische und organische Peroxide, chemische Treibmittel, wie zB Azodicarbonamid, Hydrazin-Derivate, Semicarbazide, Tatrazone, Benzoxazine.
- Schäume aus den erfindungsgemäss abbindenden Formmassen lassen sich auch über die Einführung von Gasen, wie zB Luft, Stickstoff, Kohlendioxid während der Topfzeitphase erzeugen. Diese Technik ist besonders dann von Interesse, wenn niedervolumige Formkörper, vor allem solche mit einem Volumen $\leq 100 \text{ cm}^3$, herzustellen sind, wie dies insbesondere bei Dübelmassen in der Befestigungstechnik der Fall ist.
- Dieser Gasstrom kann zusätzlich erwärmt sein, wodurch die Polykondensation und Abbindung beschleunigt wird und/oder die Zusatzmengen an erfindungsgemäßen Additiven reduziert werden können.
- Des weiteren können den erfindungsgemäßen Formmassen Füllstoffe, Pigmente, Farbstoffe, Thixotropiermittel, aber auch andere Additive zur Regulierung der rheologischen Eigenschaften, der Benetzung und dergleichen eingearbeitet werden. Aber auch Zusätze zur Verbesserung der Haftung, wie zB physikalisch und/oder chemisch abbindende Kunstharzdispersionen, wie zB auf der Grundlage von Polyvinylacetat, Acryl und Methacryl-, Polyesterverbindungen und deren Copolymeren sind möglich.
- Aus der Klasse der Füllstoffe eignen sich besonders solche auf der Grundlage von Siliziumdioxid, wie zB Quarzmehle und -sande, Aluminiumoxid, wie zB Korundmehle und -granulate. Da diese Füllstoffe einen partiellen amorphen Anteil besitzen können, tragen sie mit zur Verstärkung der abgebundenen Formmassenmatrix bei, wie überraschend gefunden wurde. Zur Verstärkung der Matrix können natürlich auch Fasermaterialien aus organischen Polymeren, wie zB Aramid, Polyethylen, Polypropylen, eingesetzt werden.
- Diese erfindungsgemäßen Formmassen haben breite Einsatzbereiche, insbesondere im Hoch-, Tief- und Bergbau, sowie im Hand- und Heimwerkerbereich. Die mit Härter hergestellten wasserhaltigen, fließfähigen und/oder thixotrop eingestellten Pasten aus diesen Rückgratbindemitteln lassen sich wie normale Zementmörtel und Polymerbetone verarbeiten und auch deren Funktionen und Aufgaben in vielen Anwendungsbereichen übernehmen. Da die Eigenschaften der erfindungsgemäßen abbindenden Formmassen in relativ weiten Grenzen variabel einstellbar sind, lassen sich u.a. schnell-, mittel- und langsam abbindende Formulierungen auch für tiefe Temperaturbereiche einstellen. Somit können auf dieser Grundlage Dübelmassen für den Befestigungssektor aber auch Mörtelmassen für den gesamten Bau- und Bergbausektor bereitgestellt werden.
- So besteht eine ganz bevorzugte Anwendung in der Verwendung der erfindungsgemäßen Massen als Dübelmassen zur Befestigung von Ankerstangen in Bohrlöchern. Derartige Dübelmassen werden in besonderer Form von Zwei- oder Mehrkanmer-Patronen benutzt, wobei das Wasser oder die wässrige Lösung getrennt von den mit Wasser reagierenden Stoffen, bzw den zur Reaktion Wasser benötigenden Stoffen enthalten ist.
- Eine weitere Ausführungsform besteht in der Anordnung von Wasser oder wässrigen Lösungen in Mikrokapseln, die in den pulverförmigen, zur Reaktion Wasser benötigenden Stoffen verteilt sind.
- In allgemeiner Form können zur Verwendung als Dübelmassen zur Befestigung von Ankerstangen in

Bohrlöchern solche Massen verwendet werden, die in Gegenwart von Wasser mit Aluminiumsilikaten vom Typ der Kaolinite und der Meta-Kaolinite steinbildende Bestandteile enthalten.

Da aus den Formmassen auch Schaumkörper herstellbar sind, können sie auch zur Hohlräumverfüllung wirtschaftlich eingesetzt werden. Die damit hergestellten Schäume zeichnen sich durch hohe Druckstabilität bei niedrigem Raumgewicht aus und dienen der Schall- und Wärmedämmung.

Die Verarbeitung dieser erfindungsgemäßen Formmassen kann in bekannten handelsüblichen 2-Komponenten-Verarbeitungsvorrichtungen, wie Mischpistolen, Misch- und Dosiervorrichtungen, für Polymerbetone, aber auch in sogenannten 2-Kammer-Systemen erfolgen. Aber auch ein einfaches Zusammenmischen der beiden Komponenten in einem Topf an der Gebrauchsstelle ist möglich, das der heutigen Baupraxis entspricht.

Auf der Grundlage dieser erfindungsgemäßen Bindemittelmischungen wird dem Fachmann in Gegenwart von Wasser eine abbindende Formmasse auf anorganischer Rückgratbindemittel-Grundlage bereitgestellt, die sich u.a. durch folgende Vorteile und Fortschritte auszeichnet:

- leichte Verarbeitbarkeit
- umwelt- und ökologiefreundlich
- unkritische Mischungsverhältnisse der 2-Komponentensysteme
- einstellbare Topf- und Abbindezeiten
- auch bei Temperaturen unter 0 ° C verarbeitbar
- schnelles Abbinden bei Temperaturen ≤ 20 ° C
- unter Wasser abbindend
- nicht brennbar
- ausserordentlich wirtschaftlich im Vergleich zu den Polymerbetonen auf organischer Polymergrundlage

Die Eigenschaften der abgebundenen Formmassen sind u.a.:

- frühe Grün- und Endfestigkeiten, zB 30 Minuten
- Unbrennbarkeit, dh keine Rauchgasentwicklung
- Beständigkeiten gegenüber Lösemitteln, gegen schwache und starke Alkalien sowie gegen Schwefelsäure
- Oberflächenhärte nach Mohs 3 bis 8 einstellbar
- Raumgewichte bei Kompaktmassen: 1600 - 3500 kg/m³
bei Schaummasse: 200 - 1000 kg/m³
- Biegefestigkeit: 10 - 40 MPa einstellbar
- Druckfestigkeit: 20 - 100 MPa einstellbar
- E-Modul 10.000 - 50.000 MPa
- lineare Wärmedehnung: 1 bis $8 \times 10^{-6} / k^{-1}$
- hohe Schwingungsdämpfung
- Wärmeformbeständigkeit
- Niedrigeres Kriechverhalten im Vergleich zu Polymerbetonen
- Hohe Verbundfestigkeiten beim Einsatz als Verbundmörtel und/oder Dübelmasse
- hohe Alterungsbeständigkeit

Die Erfindung wird anhand nachstehender Beispiele erläutert, ohne auf diese beschränkt zu sein.

Beispiele:

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formmassen der Beispiele 1 bis 5 wurden folgende Komponenten eingesetzt:

Oxidgemisch (a1)

50

55

	Nr. 1:	39,0	Gew.-%	SiO_2
5		24,0	"	Al_2O_3
		22,0	"	CaO
		4,6	"	MgO
		0,6	"	SrO
10		2,5	"	Na_2O
		0,5	"	K_2O
		5,4	"	Fe_2O_3
15		1,0	"	TiO_2
		0,4	"	SO_3
20	Nr. 2	40,0	Gew.-%	SiO_2
		60,0	Gew.-%	Al_2O_3

25 Aluminiumsilikat (a2)

Metakaolinit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ SiO}_2$)

Hydraulische Bindemittel (a3)

30 Portlandzement 45 F

Härterlösung (b2)

35 20,00 Gew.-% SiO_2

20,88 Gew.-% K_2O

59,12 Gew.-% Wasser

Zur Prüfung der Formmassen wurde ein Beton der Güteklass C 20 mit β_w 38 N/mm² und Ankerstangen M 12 / 12.9 unverzinkt verwendet.

40 Beispiele 1 - 5

Die trockenen Bestandteile aus Oxidgemisch, Aluminiumsilikat, Zementen, Härtungsregulatoren und Füllstoffen wurden in einem Pulvermischaggregat zu einem homogenen Trockengemisch zusammengemischt. Danach wurde in einem Becher die Härterlösung und/oder Wasser vorgelegt und die vorgeschriebene Feststoffmenge aus dem Trockengemisch mittels eines schnelllaufenden Rührers portionsweise eingerührt. Die Ansatzmengen betrugen jeweils 200 g. Der jeweilige homogene Mörtelteig wurde in Bohrlöcher, die zuvor in dem obigen Beton hergestellt wurden und einen Durchmesser von ca. 13,2 mm und eine Bohrlochtiefe von 110 mm besassen, eingegossen und zu etwa 2/3 verfüllt. Anschliessend wurden 50 Ankerstangen der obigen Gütekasse in das jeweilige Mörtelbett eingedrückt.

Die Zusammensetzungen der Formmassen und die ermittelten Kenndaten sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1		Einheit	Beispiele					
			1	2	3	4	5	
5	Oxidgemisch (a1)	Nr. 1	Gew. %	30,0	—	10,3	25,0	18,0
		Nr. 2	Gew. %	—	25,0	10,0	5,0	18,0
	Meta-Kaolinat (a2)		Gew. %	5,0	5,0	4,0	2,5	3,7
10	Portlandzement(a3)			38,0	41,4	10,0	—	5,3
15	Härter (B) Wasser (b1)		Gew. %	25,0	10,0	10,0	2,5	5,0
	Nr. 1 (b2)		Gew. %	—	15,0	15,0	30,0	15,0
20	Härtungsregulatoren (C)	Lithiumcarbonat		1,2	1,0	0,1	—	—
		Calciumoxid		—	2,5	5,4	—	5,0
		Calciumcarbid	Gew. %	—	—	—	2,4	—
		Zitronensäure		0,8	0,1	0,2	0,8	1,8
25	Füllstoff (D) Quarzsand 0,1 - 0,25 mm		Gew. %	—	—	35,0	34,3	28,2
	Topfzeit / 23 °C		Min.	6 - 8	5	5	15	7
30	Grünfestigkeit / 23 °C / nach		Min.	10	8	5	80	10
	Verbundfestigkeit / 23 °C / nach		Min.	60	50	40	240	50
35	Grünfestigkeit / + 5 °C / nach		Min.	25	30	70	160	20
	Verbundfestigkeit / + 5 °C / nach		Min.	120	120	100	360	110
	Auszugswert / M 12- Ankerstange		KN	28	32	50	45	45

Patentansprüche

- 40 1. Härtbare, anorganische Masse, enthaltend
 A) als anorganische Bindemittel
 a1) feinteiliges SiO₂ oder feinteilige Gemische von SiO₂ und Al₂O₃ und/oder
 a2) Aluminiumsilicate aus der Gruppe der Kaolinite und Metakaolinite und/oder
 a3) hydraulische Bindemittel;
 B) als Härter
 b1) Wasser oder
 b2) wässrige Lösungen, insbesondere von zumindest teilweise wasserlöslichen Alkali- und/oder Ammoniumsilikaten und/oder deren Precursoren aus den entsprechenden Oxiden bzw Hydroxiden und amorpher Kieselsäure;
 C) als Härtungsregulatoren
 anorganische und/oder metallorganische Verbindungen oder Gemische, die beim Kontakt mit Wasser Wärme abgeben und/oder Alkali- oder Ammoniumcarbonate;
 D) gegebenenfalls Füllstoffe, Schlackenstoffe, Treibmittel und übliche Zusätze
- 50 2. Masse gemäss Patentanspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass sie als anorganische Bindemittel-Gemische von a1) und a2) und/oder a3) bzw von mit a3) enthält.

3. Masse gemäss Patentanspruch 2 dadurch gekennzeichnet, dass mehrbasische organische Carbonsäuren mit mindestens 2 Carboxylgruppen oder deren Salze enthalten sind.
4. Verwendung der härtbaren anorganischen Massen gemäss eines der vorhergehenden Patentansprüche
5 als Dübelmasse zur Befestigung von Ankerstangen in Bohrlöchern.
5. Verwendung von in Gegenwart von wasserhärtenden Aluminiumsilikaten vom Typ der Kaolinite und Meta-Kaolinite und steinbildende Bestandteile enthaltende Gemische als Dübelmassen zur Befestigung von Ankerstangen in Bohrlöchern.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 91 81 0788

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kenntzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrieb Anspruch	Klassifikation der Anmeldung (Int. Cl.5)
E	EP-A-0 455 582 (HILTI AG) * Seite 2, Zeile 20 - Zeile 56 * * Seite 5, Zeile 7 - Zeile 16; Ansprüche 1,11 *	1,4	C04B28/26 C04B28/00 E21D20/02 // (C04B28/26, 14:06, 14:10, 22:06, 22:10, 24:06)
D, X	WO-A-8 902 878 (LONE STAR INDUSTRIES INC.) * Seite 3, Absatz 2 - Seite 6, letzter Absatz; Ansprüche 1,2,10,11 *	1-3	
X	US-A-4 642 137 (LONE STAR INDUSTRIES) * Spalte 2, Zeile 43 - Spalte 4, Zeile 41 *	1-3	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 111, no. 12, Columbus, Ohio, US; abstract no. 102019R, * Zusammenfassung * & ZA-A-8 802 627 (STRATA CONTROL SYSTEMS) 30. November 1988 & WORLD PATENTS INDEX LATEST Week 8908, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 89-061356 * Zusammenfassung *	1,4	
A	EP-A-0 324 968 (HÜLS TROISDORF GMBH) * Seite 2, Zeile 27 - Seite 3, Zeile 49; Ansprüche 1,11,15 *	1,4	C04B
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 97, no. 12, 20. September 1982, Columbus, Ohio, US; abstract no. 97294N, * Zusammenfassung * & JP-A-57 063 370 (SUMITOMO CHEMICAL CO.) 16. April 1982	1,2,4	
A	DE-A-3 246 602 (DYNAMIT NOBEL AG)	1	

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt

EPO FORM 1500.00 A2 (P000)

Rechercheur	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
DEN HAAG	29 APRIL 1992	THEODORIDOU E.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldeatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderem Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument		